

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年11月7日 (07.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/088422 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 18/20 (NAKANISHI,Masatsugu) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県 豊田市 トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 別所 毅 (BESSHIO,Takeshi) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県 豊田市 トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03513
- (22) 国際出願日: 2002年4月8日 (08.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA,Hiroshi); 〒450-0002 愛知県 名古屋市 中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): BR, CN, KR, MX, US.
- (30) 優先権データ: 特願2001-114281 2001年4月12日 (12.04.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県 豊田市 トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 正次

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF PRETREATMENT OF MATERIAL TO BE ELECTROLESSLY PLATED

(54) 発明の名称: 無電解めっき材の前処理方法

(57) Abstract: A method of pre-treating a material to be electrolessly plated, which comprises providing a resin having an unsaturated bonding as the material, treating the material in a solution containing ozone, and contacting the resultant material with a solution containing at least one of an anionic surfactant and a nonionic surfactant and an alkali component. The ozone cuts a part of unsaturated bonds on the surface of the material to form active C-OH or C=O bondings, which adsorb a surfactant (1). A catalyst (2) is adsorbed on hydrophilic groups of the surfactant (1). The method allows the formation of an electrolessly plated coating excellent in adhesion to the material, without the need for an etching treatment or the roughening of the surface of a resin material.

(57) 要約:

オゾンを含む溶液中で処理した後、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む溶液と接触させる。オゾンによってめっき素材表面の不飽和結合が部分的に切断され、C-OH結合又はC=O結合が生成して活性化し、そこへ界面活性剤1が吸着するため、触媒2が上記官能基に吸着している界面活性剤1の親水基に吸着する。これにより、エッチング処理を不要として樹脂素材を粗面化することなく、付着性に優れた無電解めっき被膜を形成できる。

WO 02/088422 A1

明細書

無電解めっき材の前処理方法

技術分野

本発明は、樹脂素材表面に無電解めっき処理を施してめっき被膜を形成する場合に、めっき被膜の付着性を向上させるために行う前処理方法に関する。

背景技術

樹脂素材に導電性や金属光沢を付与する方法として、無電解めっき処理が知られている。この無電解めっきとは、溶液中の金属イオンを化学的に還元析出させ、素材表面に金属被膜を形成する方法をいい、電力によって電解析出させる電気めっきと異なり樹脂などの絶縁体にも金属被膜を形成することができる。また金属被膜が形成された樹脂素材には電気めっきすることもでき、用途が拡大される。そのため、自動車部品、家電製品などの分野に用いられる樹脂素材に金属光沢を付与したり、導電性を付与したりする方法として、無電解めっき処理は広く用いられている。

ところが、無電解めっき処理によって形成されためっき被膜は、被膜形成までに時間がかかったり、被膜の樹脂素材に対する付着性が十分でないという問題がある。そのため、先ず樹脂素材に対して化学的エッチング処理を行って表面を粗面化し、その後無電解めっき処理する工程が一般に行われている。

また特開平1-092377号公報には、樹脂素材をオゾンガスで前処理し、その後無電解めっき処理する方法が開示されている。同公報によれば、オゾンガスによって樹脂素材の不飽和結合が開裂して低分子化し、表面に化学組成の異なる分子が混在することになって平滑性が失われ粗面化する。したがって、無電解めっきによって形成された被膜が粗面にしっかりと入りこみ容易に剥離しなくなる、と記載されている。

上記した従来の技術では、樹脂素材を粗面化し、いわゆる投錨効果によってめっき被膜の付着性を高めている。しかしながら粗面化する方法では、樹脂素材の表面平滑度が低くなってしまう。したがって意匠性の高い金属光沢を得るために

は、めっき被膜を厚くしなければならず、工数が多大となるという不具合がある。

またエッティングによって粗面化する方法では、クロム酸、硫酸などの毒劇物を用いる必要があり、廃液処理などに問題がある。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、エッティング処理あるいはオゾンガス処理を不要として樹脂素材を粗面化することなく、付着性に優れためっき被膜を形成できるようにすることを目的とする。

上記課題を解決する本発明の無電解めっき材の前処理方法の特徴は、不飽和結合を有する樹脂をめっき素材とし、めっき素材をオゾンを含む第1溶液に接触させる第1処理工程と、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む第2溶液をめっき素材と接触させる第2処理工程と、を行うことにある。

第1溶液はオゾンを50PPM以上含むことが望ましく、極性溶媒を含むことが望ましい。また第1処理工程における処理温度はほぼ室温であることが好ましく、この場合、第2処理工程における処理温度は第1処理工程における処理温度より高いことが好ましい。さらに第2溶液中の界面活性剤の濃度は0.01～10g/Lであることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は本発明の推定される作用を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

請求の範囲第1項に記載の本発明の無電解めっき材の前処理方法では、めっき素材として不飽和結合を有する樹脂を用いている。不飽和結合とはC=C結合、C=N結合、C≡C結合などをいい、このような不飽和結合をもつ樹脂としては、ABS樹脂、AS樹脂、PS樹脂、AN樹脂などを用いることができる。

そして本発明の前処理方法では、不飽和結合を有する樹脂からなるめっき素材をオゾンを含む第1溶液に接触させる第1処理工程を行う。この第1処理工程では、第1溶液中のオゾンによる酸化によってめっき素材表面の不飽和結合が部分的に切断され、C-OH結合又はC=O結合が生成して活性化すると考えられる。

第1処理工程は、めっき素材を第1溶液に接触させる。接触の方法としては、めっき素材表面に第1溶液をスプレーしてもよいし、めっき素材を第1溶液中に浸漬してもよい。浸漬によるめっき素材の第1溶液への接触は、スプレーによるめっき素材の第1溶液への接触に比べて第1溶液からオゾンが離脱し難いため好ましい。

第1溶液中のオゾン濃度はめっき素材表面の活性化に大きく影響を及ぼし、1OPPM程度から長時間の処理にて活性化の効果が見られるが、50PPM以上とすればその活性化の効果が飛躍的に高まるとともに、短時間での処理も可能となる。

なお第1処理工程における処理温度は、原理的には高いほど反応速度が大きくなるが、温度が高くなるほど第1溶液中のオゾンの溶解度が低くなり、40°Cを超える温度において第1溶液中のオゾン濃度を50PPM以上とするには、処理雰囲気を大気圧以上に加圧する必要があり、装置が大がかりなものとなる。したがって処理温度は、装置を大掛かりにしたくない場合には、室温程度とすることが望ましい。

第1溶液は極性溶媒を含むことが望ましい。極性溶媒を含むことで第1溶液中のオゾンの活性を高めることができ、第1処理工程における処理時間を短縮することが可能となる。この極性溶媒としては水が特に好ましいが、アルコール系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミドなどを単独あるいは水やアルコール系溶媒と混合して用いることもできる。

本発明の無電解めっき材の前処理方法では、オゾンを含む第1溶液で処理されためっき素材に対して、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む第2溶液をめっき素材と接触させる第2処理工程を行う。

第1処理工程により、めっき素材の表面にC=O及びC-OHから選ばれる少なくとも一方の官能基が存在していると考えられる。したがってこの第2処理工程では、図1(A), (B)に示すように、界面活性剤1は、表出する上記官能基にその疎水基が吸着すると考えられる。またアルカリ成分は、めっき素材の表面を分子レベルで溶解する機能をもち、めっき素材表面の脆化層を除去して上記官能基を

より多く表出させる。したがって、脆化層の除去により表出した新たな官能基にも界面活性剤1が吸着する。

界面活性剤としては、C=O及びC-OHからなる少なくとも一方の官能基に対して疎水基が吸着しやすいものが用いられ、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が用いられる。陽イオン性界面活性剤及び中性界面活性剤では、めっき被膜が形成できなかったり、効果の発現が困難となる。陰イオン性界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸カリウムなどが例示される。また非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリエチレングリコールドデシルエーテルなどが例示される。

アルカリ成分としては、めっき素材の表面を分子レベルで溶解して脆化層を除去できるものを用いることができ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどを用いることができる。

界面活性剤とアルカリ成分とを含む第2溶液の溶媒としては、極性溶媒を用いることが望ましく、水を代表的に用いることができるが、場合によってはアルコール系溶媒あるいは水-アルコール混合溶媒を用いてもよい。また第2溶液をめっき素材と接触させるには、めっき素材を第2溶液中に浸漬する方法、めっき素材表面に第2溶液を塗布する方法、めっき素材表面に第2溶液をスプレーする方法などで行うことができる。

第2溶液中の界面活性剤の濃度は、0.01～10g/Lの範囲とすることが好ましい。界面活性剤の濃度が0.01g/Lより低いとめっき被膜の付着性が低下し、10g/Lより高くなると、めっき素材表面に界面活性剤が会合状態となって余分な界面活性剤が不純物として残留するため、めっき被膜の付着性が低下するようになる。この場合には、前処理後にめっき素材を水洗して余分な界面活性剤を除去すればよい。

また第2溶液中のアルカリ成分の濃度は、pH値で12以上となるようにすることが望ましい。pH値が12未満であっても効果は得られるが、表出する上記官能基が少ないために、所定膜厚だけめっき被膜を形成するための時間が長大となってしまう。

第2溶液とめっき素材との接触時間は特に制限されないが、室温で1分以上とするのが好ましい。接触時間が短すぎると、官能基に吸着する界面活性剤量が不足してめっき被膜の付着性が低下する場合がある。しかし接触時間が長くなり過ぎると、C=O及びC-OHから選ばれる少なくとも一方の官能基が表出した層まで溶解して無電解めっきが困難となる場合がある。1～5分間程度で十分である。また処理温度は高い方が望ましく、温度が高いほど接触時間を短縮することが可能であるが、室温～60°C程度で十分である。第1処理工程の処理温度がほぼ室温である場合には、界面活性剤の吸着効率を向上させるために、第2処理工程における処理温度は第1処理工程の処理温度より高くすることが好ましい。

第2処理工程は、アルカリ成分のみを含む水溶液で処理した後に界面活性剤を吸着させてもよいが、界面活性剤を吸着させるまでの間に再び脆化層が形成されてしまう場合があるので、第2処理工程は本発明のように陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とが共存する状態で行うことが望ましい。

また第1処理工程の後に第2処理工程を行うのが好ましいが、場合によっては第1処理工程と第2処理工程を同時に行うこと也可能である。この場合には、第1溶液と第2溶液の混合溶液を調製し、その混合溶液中にめっき素材を浸漬する、又は混合溶液をめっき素材表面にスプレーすることで行う。この場合にはオゾンとめっき素材表面との反応が律速となるので、処理時間は混合溶液中のオゾン濃度に応じて決められる。

なお第2処理工程後、水洗してアルカリ成分を除去する工程を行ってもよい。界面活性剤は官能基に強固に吸着しているので、水洗する程度では除去されず吸着した状態が維持されることがわかっている。したがって、本発明によって前処理されためっき素材は、無電解めっき工程までに時間が経過しても効果が失われることがない。

そして無電解めっき工程では、界面活性剤が吸着しためっき素材が触媒薬液と接触される。すると、図1(C)に示すように、触媒2が上記官能基に吸着している界面活性剤1の親水基に吸着すると考えられる。本発明では、樹脂素材表面の活性基に界面活性剤が多く吸着しているので、低濃度の薬液を用いても触媒を

十分に付着させることができる。

そして触媒が十分に吸着しているめっき素材に対して無電解めっき処理を施すことにより、界面活性剤が官能基から外れるとともに金属が C-O 基及び／又は C=O 基と結合すると考えられ、付着性に優れためっき被膜を形成することができる。

触媒としては、 Pd^{2+} など、従来の無電解めっき処理に用いられる触媒を用いることができる。触媒薬液としては塩化パラジウム、硝酸パラジウムなど、あるいはこれらと塩化錫などが溶解した溶液を用いることができる。そして薬液として例えば塩化パラジウムと塩化錫の混合水溶液を用いる場合には、塩化パラジウムの濃度が 0.01 重量% 以上であれば十分な量の Pd^{2+} を吸着させることができ、従来の約半分の濃度の薬液でよいので安価となる。

触媒をめっき素材の表面に吸着させるには、樹脂素材を薬液中に浸漬する方法、樹脂素材表面に薬液を塗布する方法、樹脂素材表面に薬液をスプレーする方法などで行うことができる。またその条件は従来と同様であり、20～30°C の温度で 1～5 分間接触させる処理を行えばよい。なお薬液と接触後、水洗あるいは酸洗を行ってもよい。酸洗により触媒を活性化させることができる。

そして触媒が十分に吸着している樹脂素材に対して無電解めっき処理を施すことにより、界面活性剤が樹脂素材表面の活性基から外れるとともにめっき金属が活性基と結合すると考えられ、付着強度に優れためっき被膜をほぼ 100% の析出率で形成することができる。

なお無電解めっき処理の条件、析出させる金属種なども制限されず、従来の無電解めっき処理と同様に行うことができる。そして一般には、無電解めっき後に電気メッキ処理が行われ、めっき素材に導電性や金属光沢が付与される。

すなわち本発明の無電解めっき材の前処理方法によれば、従来無電解めっきが困難であった樹脂素材表面に付着強度に優れた無電解めっき被膜を容易に形成することができる。また樹脂素材表面を粗面化する必要がないので、高い金属光沢を有するめっき被膜を薄い膜厚で形成することができ、かつクロム酸などが不要となるので廃液処理も容易である。そしてクロム酸などによるエッチングでは、樹脂素材の表面が目視で凹凸のわかるレベル（数 100nm オーダ）となるが、本発明の前処理方法によれば目視で凹凸がわからないレベルとなるので、薄い樹脂素

材に対しても無電解めっきが可能となり、樹脂素材選択の自由度が大きく向上する。

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(実施例 1)

めっき素材として ABS樹脂板を用い、 10PPMのオゾンを含有するオゾン水溶液に室温で30分間浸漬する第1処理工程を行った。

次に、NaOHを50g/L溶解するとともに、ラウリル硫酸ナトリウムを1g/L溶解した混合水溶液を60°Cに加熱し、そこへ第1処理工程後のめっき素材を2分間浸漬して陰イオン性界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム)を吸着させた(第2処理工程)。

界面活性剤が吸着しためっき素材を引き上げ、水洗・乾燥後、3N塩酸水溶液に塩化パラジウムを0.1重量%溶解するとともに塩化錫を5重量%溶解し50°Cに加熱された触媒溶液中に3分間浸漬し、次いでパラジウムを活性化するために、1N塩酸水溶液に3分間浸漬した。これにより触媒が吸着した吸着素材を得た。

その後、40°Cに保温されたNi-P化学めっき浴中に吸着素材を浸漬し、10分間Ni-Pめっき被膜を析出させた。析出したNi-Pめっき被膜の厚さは0.5μmである。さらに硫酸銅系Cu電気めっき浴にて、Ni-Pめっき被膜の表面に銅めっきを100μm析出させた。

得られためっき被膜にめっき素材に達する切り込みを1cm幅で入れ、引張り試験機にてめっき被膜の付着強度を測定した。結果を表1に示す。

(実施例 2~7)

表1に示すように、オゾン水溶液中のオゾン濃度を種々変更したこと以外は実施例1と同様にして前処理を行い、同様に触媒吸着と無電解めっきを行って、めっき被膜の付着強度を測定した。結果を表1に示す。

(実施例 8)

オゾン水溶液中のオゾン濃度を100PPMとしたこと、及びラウリル硫酸ナトリウムに代えて非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンドデシルエーテルを同量用いたこと以外は実施例1と同様にしてめっき被膜を形成した。そして実施

例1と同様に付着強度を測定し、結果を表1に示す。

(比較例1)

オゾン水溶液中のオゾン濃度を100PPMとしたこと、及びラウリル硫酸ナトリウムに代えて陽イオン性界面活性剤である塩化ベンジルトリエチルアンモニウムを同量用いたこと以外は実施例1と同様である。

しかし本比較例では、Ni-Pめっき被膜の析出が認められず、したがって銅めっきもできなかった。

(比較例2)

オゾン水溶液による処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして前処理を行った。そして実施例1と同様にめっき被膜を形成しようとしたが、実施例1と同条件ではめっき被膜の析出は認められなかった。

(比較例3)

オゾン水溶液中のオゾン濃度を100PPMとしたこと、及びラウリル硫酸ナトリウムのみを1g/L溶解しアルカリ成分を含まない水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてめっき被膜を形成した。そして実施例1と同様に付着強度を測定し、結果を表1に示す。

(比較例4)

オゾン水溶液中のオゾン濃度を100PPMとしたこと、及びNaOHのみを50g/L溶解し界面活性剤を含まない水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様である。

しかし本比較例では、Ni-Pめっき被膜の析出が認められず、したがって銅めっきもできなかった。

(比較例5)

オゾン水溶液を用いず、代わりにオゾンガスを1体積%含有する空気中にめっき素材を10分間曝して処理し、その後第2処理工程を行ったこと以外は実施例1と同様にしてめっき被膜を形成した。そして実施例1と同様に付着強度を測定し、結果を表1に示す。

(比較例6～8)

オゾンガス濃度を表1に示すように種々変更したこと以外は比較例5と同様にして、めっき被膜を形成した。そして実施例1と同様に付着強度を測定し、結果

を表1に示す。

(参考例)

めっき素材としてA B S樹脂板に代えてポリウレタン樹脂板を用い、第1処理工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてめっき被膜を形成した。そして実施例1と同様に付着強度を測定し、結果を表1に示す。

<評価>

【表1】

表1より、本発明の前処理方法によれば、A B Sに対してポリウレタンと同等の付着強度で無電解めっき被膜を形成することができることがわかる。したがって本発明の前処理方法における第1処理工程を行うことで、A B Sにポリウレタンと同様のC=OあるいはC-OHからなる官能基が形成されたと考えられる。

そして実施例では、オゾン水溶液中のオゾン濃度が高くなるほど付着強度が増大していることが明らかである。またオゾン濃度が50PPMを超えることで付着強度がきわめて増大し、第1溶液中のオゾン濃度は50PPM以上とすることが特に好ましいことがわかる。

また比較例の結果から、アルカリ成分を用いないと付着強度が極端に低下し、界面活性剤を用いなかったり、陽イオン性界面活性剤を用いたのでは、めっき被膜の形成が困難であることもわかる。

そしてオゾンガスで処理しても、めっき被膜は形成できるものの付着強度が低いことが明らかであり、オゾンガス濃度を高くしても本発明のような効果は得られないこともわかる。また比較例5～8で形成されためっき被膜の表面粗度は、実施例で形成されたものに比べて粗いことも観察された。つまりオゾンガスで処理した場合には、単に粗面化されたことによりめっき被膜が形成されているのであり、A B S樹脂板表面に官能基を形成することは困難であると考えられる。

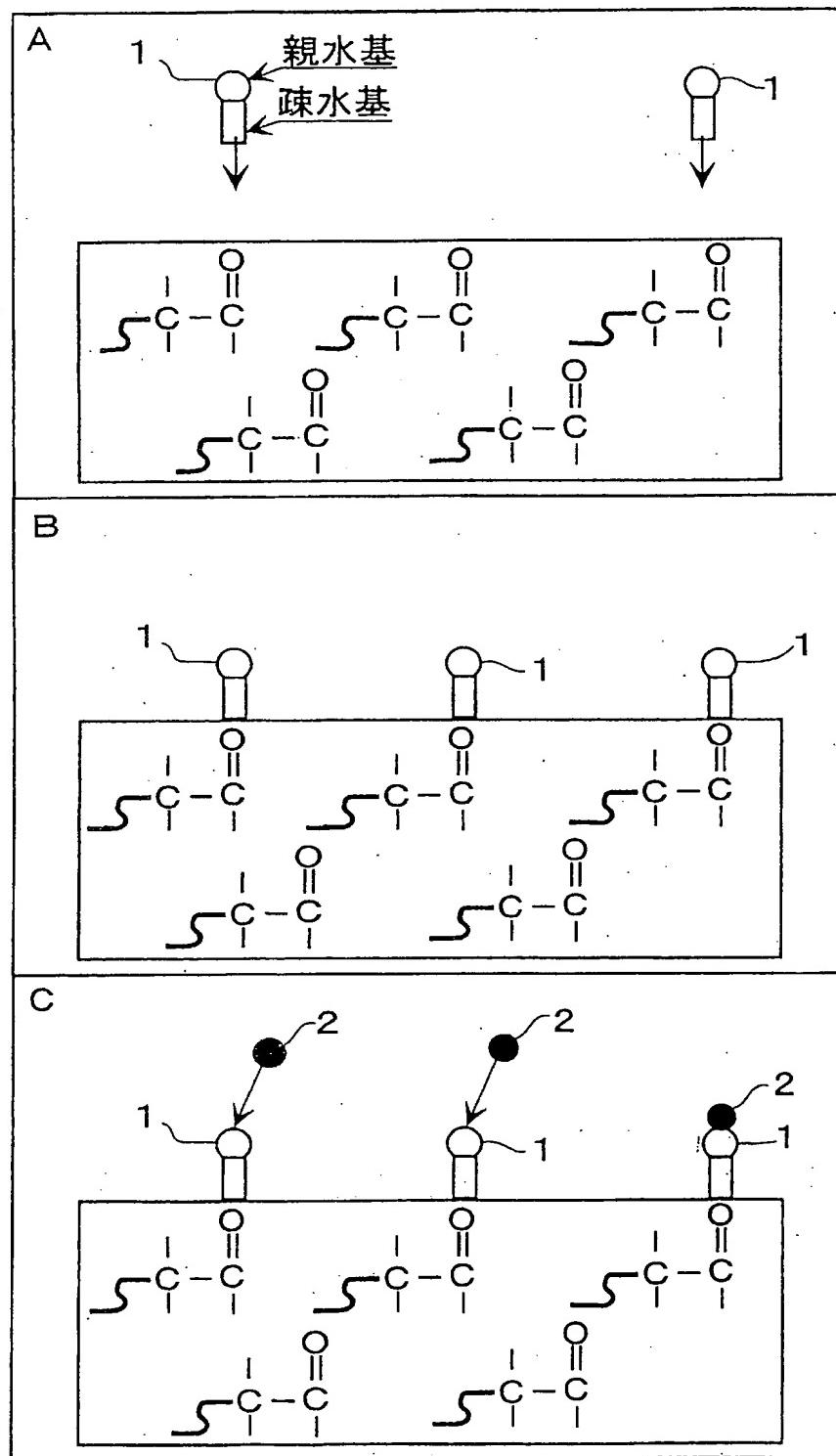
【表1】

めつき素材	オバノン濃度	第2溶液		アルカリ成分	付着強度(g/cm ²)
		水溶液	ガス		
実施例1	ABS	10PPM	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 50
実施例2	ABS	20PPM	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 120
実施例3	ABS	30PPM	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 120
実施例4	ABS	40PPM	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 140
実施例5	ABS	50PPM	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 520
実施例6	ABS	80PPM	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 600
実施例7	ABS	100PPM	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 650
実施例8	ABS	100PPM	-	ポリオキシエチレンドテルエーテル	NaOH 520
比較例1	ABS	100PPM	-	塩化ベンジルトリエチルアンモニウム	NaOH めつき析出せざ
比較例2	ABS	-	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH めつき析出せざ
比較例3	ABS	100PPM	-	ラウリル硫酸ナトリウム	- 140
比較例4	ABS	100PPM	-	-	NaOH めつき析出せざ
比較例5	ABS	-	1%	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 100
比較例6	ABS	-	3%	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 200
比較例7	ABS	-	7%	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 200
比較例8	ABS	-	10%	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 100
参考例	ポリウレタン	-	-	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH 730

請求の範囲

1. 不飽和結合を有する樹脂をめっき素材とし、該めっき素材をオゾンを含む第1溶液に接触させる第1処理工程と、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む第2溶液を該めっき素材と接触させる第2処理工程と、を行うことを特徴とする無電解めっき材の前処理方法。
2. 前記第1溶液はオゾンを 50PPM以上含む請求の範囲第1項に記載の無電解めっき材の前処理方法。
3. 前記第1溶液は極性溶媒を含む請求の範囲第1項に記載の無電解めっき材の前処理方法。
4. 前記第1処理工程における処理温度はほぼ室温である請求の範囲第1項に記載の無電解めっき材の前処理方法。
5. 前記第2処理工程における処理温度は前記第1処理工程における処理温度より高い請求の範囲第4項に記載の無電解めっき材の前処理方法。
6. 前記第2溶液中の界面活性剤の濃度は0.01～10g／Lである請求の範囲第1項に記載の無電解めっき材の前処理方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C18/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C18/20Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DIALOG (WPI/L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 156106 A2 (Allied Corp.), 21 January, 1985 (21.01.85), Claims; page 5, line 7 to page 9, line 31; page 10, line 16 to page 13, line 33 & US 4528245 A & JP 60-204884 A	1-3, 6 4, 5
Y A	US 5803131 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims; column 8, line 40 to column 11, line 33; Figs. 6, 7 & JP 8-92752 A	1-3, 6 4, 5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search 06 June, 2002 (06.06.02)	Date of mailing of the international search report 18 June, 2002 (18.06.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 7 C23C18/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 7 C23C18/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

DIALOG (WPI/L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	EP 156106 A2 (ALLIED CORPORATION) N) 1985. 01. 21; 特許請求の範囲、第5頁第7行-第9 頁第31行、第10頁第16行-第13頁第33行 & US 4528245 A & JP 60-204884 A	1-3, 6 4, 5
Y A	US 5803131 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.) 1998. 09. 08, 特許請求の範囲、第8欄第40 行-第11欄第33行, FIG. 6, FIG. 7 & JP 8- 92752 A	1-3, 6 4, 5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論

の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 06. 02

国際調査報告の発送日

18.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

金 公 彦

4 E 8925

電話番号 03-3581-1101 内線 3423